

09/080010
Cny-4232

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-178193

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)7月22日

C 09 K 9/00

C-6755-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 フォトクロミック性を有する被覆用組成物

⑯ 特 願 昭62-10188

⑰ 出 願 昭62(1987)1月20日

⑱ 発 明 者 青 木 裕 一 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

⑲ 発 明 者 吉 田 元 昭 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

⑳ 発 明 者 滝 川 章 雄 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地 日本板硝子株式会社内

㉑ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市東区道修町4丁目8番地

㉒ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

明 細 書

1. 発明の名称

フォトクロミック性を有する被覆用組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物とフォトクロミック性有機化合物とを含むことを特徴とするフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(2) 前記ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物が下記 a、b 及び c、即ち

a. 無黄変性ジイソシアネートのアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビュレット、カルボジイミドより選ばれる少なくとも一種及び/又はそのマロン酸、アセト酢酸、またはメチルエチルケトオキシムによるブロック体。

b. 平均分子量300～3000で、水酸基を分子内に複数個有したポリエステル、ポリエーテル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートより選ばれる一種若しくは二種以上。

c. 硬化触媒。

を含んでなる特許請求の範囲第1項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

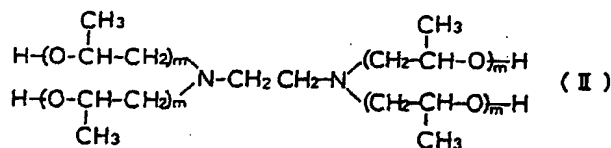
(3) 前記ウレタン系塗料マトリクス形成用組成物が、下記 d 及び e 即ち

d. 無黄変性ジイソシアネートより選ばれる一種若しくは二種以上と、分子量100～1000のポリエステル、ポリエーテル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートより選ばれる一種若しくは二種以上のジオールとの反応によって生成した平均分子量3000～6000のイソシアネート末端のポリウレタンプレポリマー、あるいはそのマロン酸、アセト酢酸、またはメチルエチルケトオキシムによるブロック体。

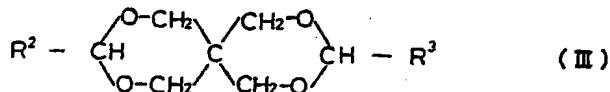
e. 下記一般式(I)、(II)、(III)より選ばれる1種もしくは2種以上。



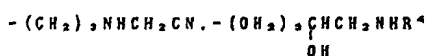
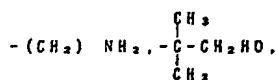
(式中、nは0又は1、R'は、C1～6の炭化水素基)



(式中、 m は 1 ~ 10 の整数)



式中、 R^2 、 R^3 は、相互に等しい又は異なった下記より選ばれる一種もしくは二種以上



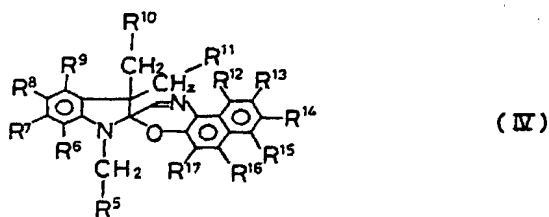
ここで R^4 は炭化水素基

を含んでなる特許請求の範囲第1項記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(4) 前記無黄変性ジイソシアネートが、ヘキ

スは二種以上である特許請求の範囲第2項記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(9) フォトクロミック性有機化合物が、下記一般式(IV)



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{17}$ は、水素、有機原子団、カルボキシ基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子より選ばれる相等しい又は異なった基)

で示されるものである特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれか1項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(10) 前記被覆用組成物が紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤より選ばれる1種もしくは2種以上を含む特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれか1項に記載のフォトクロミック性を有

サメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4、4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートより選ばれる一種もしくは二種以上である特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(5) 前記ポリエステルがアジピン酸エステルである特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する組成物。

(6) 前記ポリエーテルがオキシテトラメチレン単位を含んだものである、特許請求の範囲第2項又は第3項に記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(7) 前記ポリカーボネートが $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-$ を繰り返し単位として含む特許請求の範囲第2項又は第3項記載のフォトクロミック性を有する被覆用組成物。

(8) 前記硬化触媒が3級アミン化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物より選ばれる一種若し

する被覆用組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、フォトクロミック特性を有する被覆用組成物に関し、特に発消色速度の速い該被覆用組成物に関する。

[従来の技術]

従来、フォトクロミック特性を有する被覆物としてはメガネレンズ用としてシリコン系表面硬化塗料にフォトクロミック性有機化合物を添加して基板上に塗布したものが知られている。この方法によれば、基板中に混合する方法と異なり、厚味差のために濃度ムラが出る事を避け得ると云う利点がある。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、上記方法におけるシリコン系表面硬化膜は、架橋密度が高いため、フォトクロミック性有機化合物が動き難く、従って発消色速度が遅くなってしまうという重大な問題点があった。

【問題点を解決するための手段】

上記従来の問題点を解決するために、本発明はフォトクロミック性有機化合物を添加する塗料マトリクス形成用組成物としてウレタン系のものを用いた。

本発明においてウレタン系塗料マトリクス形成用組成物として好適な一例として、下記a、b及びc、即ち

- a. 無黄変性ジイソシアネートのアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビューレット、カルボジイミドより選ばれる少なくとも一種及び/又はそのマロン酸、アセト酢酸、またはメチルエチルケトオキシムによるブロック体。
 - b. 平均分子量300～3000で、水酸基を一分子内に複数個有したポリエステル、ポリエーテル、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートより選ばれる一種若しくは二種以上。
 - c. 硬化触媒。
- を含んでなるものが挙げられる。

トリクスが軟くなって傷がつき易くなり、また、塗料粘度が高くなりすぎて操作上の困難が発生する。

使用できるポリオールとしてはポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカプロラクトン系、ポリカーボネート系等が適当であるが、特に、ポリエステル系としてはアジピン酸エステルを使用したもの、ポリエーテル系としてはオキシテトラメチレングリコール単位を含むもの、例えば、ポリオキシテトラメチレングリコールや、1,4-ブタンジオールとプロピレンオキシドの反応より成るポリエーテル等、ポリカーボネート系としては1,6-ヘキサジオールとホスゲンの反応で生成したものなどが好ましい。これらの中でも、アジピン酸系の低分岐ポリエステルポリオール及びオキシテトラメチレングリコール単位を含むポリエーテルポリオールが特に好ましい。

以上に述べたジイソシアネートプレポリマーとポリオールとの混合物に硬化触媒を加える。硬化触媒としては、三級アミン化合物、有機錫化合

本発明に使用できる無黄変性ジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどが好ましい。これらのジイソシアネートは、数分子を種々の方法で結合させてプレポリマーとしたアダクト、イソシアヌレート、アロファネート、ビューレット、カルボジイミドなどで用いることが物性上も作業性の点からも好ましいが、これらの内でも、ヘキサメチレンジイソシアネートのビューレットが最も好ましい。

イソシアネートプレポリマーを使用する場合には適当なポリオールとの二成分系として塗料を調整するが、ここで用いるポリオールは、平均分子量300～3000、より好ましくは500～1000が適当である。平均分子量が300を下回ると生成したポリウレタンマトリクスが固くなってしまい、発消色速度が遅くなる。平均分子量が3000を越えると生成したポリウレタンマ

物、有機亜鉛化合物等が好ましいが、たとえば三級アミン化合物としては、トリエチレンジアミン、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル-3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピルエーテル、N,N'-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン、メチレンビス(ジメチルシクロヘキシル)アミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルセチルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、N,N-ジメチルヘキサデシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-(2-ジメチルアミノエチル)モルホリ

ン、4, 4-オキシジエチレンジモルホリン、
N, N'-ジエチルピペラジン、N, N'-ジメ
チルピペラジン、N-メチル-N'-ジメチルア
ミノエチルピペラジン、2, 4, 6-トリ(ジメ
チルアミノメチル)フェノール、テトラメチルグ
アニジン、3-ジメチルアミノ-N, N-ジメチ
ルプロピオンアミド、N, N, N', N'-テト
ラ(3-ジメチルアミノプロピル)メタンジアミ
ン、N, N-ジメチルアミノエタノール、エトキ
シ化ヒドロキシルアミン、N, N, N', N'-
テトラメチル-1, 3-ジアミノ-2-プロパ
ノール、N, N, N'-トリメチルアミノエチル
エタノールアミン、1, 4-ビス(2-ヒドロキ
シプロピル)イミダゾール、3, 3-ジアミノ-
N-メチルジプロピルアミン、1, 8-ジアゾピシ
クロ(5, 4, 0)-ウンデセン-7、N-メチ
ル-N'-ヒドロキシエチルピペラジン等を挙げ
ることができ、有機錫化合物としては、オクチル
酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラ
ウレート、ジブチル錫メルカプチド、ジブチル錫

晶化及び相溶性を考慮すればイソホロンジイソシ
アネートが挙げられる。使用するポリオールも結
晶化を考慮すればポリエーテル系のものが特に好
ましく、一分子内に水酸基を2個有したポリオキ
シテトラメチレングリコールが最も好ましい。
このポリエーテルジオールの分子量は100~
1000の範囲内にあることが好ましい。分子量
が100以下であれば結晶しやすくなり、また、
最終的に生成するプレポリマーの分子量が大き
くなり、固く、発消色速度が遅くなる。分子量が1000以上のポリ
エーテルジオールを使用した場合には原料ポリ
エーテルジオールの粘度が高すぎて操作性が悪
くなり、最終的に生成したポリウレタンプレポ
リマーの粘度も高くなりすぎて場合によってはゲル
化する。

生成したポリウレタンプレポリマーの平均分子
量は3000~6000の範囲内にあることが好
ましい。3000より低い場合にはマトリクスが
固くなりすぎ、6000より高い場合には粘度が

高くなりすぎて作業性が落ちる。
チオカルボキシレート、ジブチル錫ジマレエ
ート、ジメチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラ
ウレート、ジメチル錫メルカプチド、ジメチル錫チ
オカルボキシレート、ジメチル錫ジマレエート、
ジオクチル錫メルカプチド、ジオクチル錫チオカ
ルボキシレート等を挙げることができ、有機亜鉛
化合物としては、オクチル酸亜鉛やナフテン酸亜
鉛等を挙げることができる。

ウレタン系塗料マトリクスを形成する為の組成
物としては上記したイソシアネートプレポリマー
とポリオールを含んだものの他に、ジイソシア
ネートとポリオールをあらかじめ反応させて末端
がイソシアネート基であるポリウレタンプレポ
リマーとしておき、これを低分子量架橋剤で架橋さ
せるタイプのものも使用できる。

これに使用できるポリウレタンプレポリマーは
前記の様な無黄変性ジイソシアネートを当量以
上、好ましくは当量の2倍以上使用してポリオー
ルと反応させて使用する。特に好ましいイソシア
ネートとしては、ポリウレタンプレポリマーの結

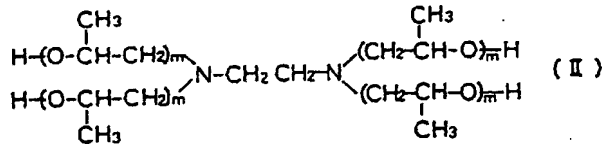
高くなりすぎて作業性が落ちる。

以上に述べたポリウレタンプレポリマーの末端
はイソシアネート基となっており、これは塗料を
長寿命化する為にブロックすることもできる。別
のタイプで前述したジイソシアネートプレポリ
マーに関してもブロックしたものを用いることが
できる。ブロッキング剤としては、フェノール、
アルコールなど一般に使用されるものがここでも
使用できるが、フォトクロミック性有機化合物の
耐熱性及び基板がプラスチックである場合を考慮
すれば、比較的低温でブロッキング剤のはずれ
る、アセト酢酸、マロン酸、メチルエチルケトオ
キシム等を用いてブロックしたものが好ましい。

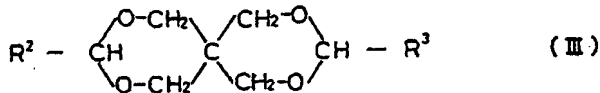
末端がイソシアネート基であるポリウレタン
プレポリマーは通常用いられるジアミン架橋剤で架
橋させることもできるが、下記一般式(I)、
(II)、及び(III)



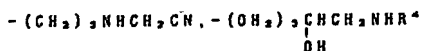
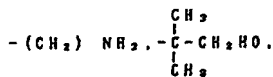
(式中、nは0又は1、R'は、C1~6の炭
化水素基)



(式中、 m は 1 ~ 10 の整数)



式中、 R^2 、 R^3 は、相互に等しい又は異なった下記より選ばれる一種もしくは二種以上



ここで R^4 は炭化水素基

で示されるポリオール又はポリアミン化合物が最も好ましい。

以上述べてきた様々なポリウレタン系塗料マト

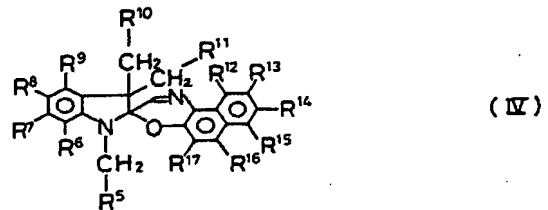
[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]、1-ベンジル-3, 3-ジメチルスビロ[インドリノ-2, 3-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]、1-(p-メトキシベンジル)-3, 3-ジメチルスビロ[インドリノ-2, 3'-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]、1-(p-メチルベンジル)-3, 3'-ジメチルスビロ[インドリノ-2, 3-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]、1-(p-クロルベンジル)-3, 3'-ジメチルスビロ[インドリノ-2, 3'-[3H]-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]等が好ましい。

本発明組成物には、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤などを添加することもできる。これによって塗膜の劣化を防止し、かつ、フォトクロミック特性を有する有機化合物の分解をも防止できる。

紫外線吸収剤としては2-ヒドロキシ-4-メ

リクス形成用組成物にフォトクロミック性有機化合物を混合、溶解させる。

使用できるフォトクロミック性有機化合物としては、スピロピラン、スピロオキサジン、水銀ジチゾネート、アゾベンゼン、ピオロゲンなど、本発明ポリウレタン系塗料組成物に添加して溶解するものならば何でも良いが、特に、下記一般式(IV)



(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^{17}$ は、水素、有機原子団、カルボキシル基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子より選ばれる相等しい又は異なった基)

で示されるインドリノスピロナフトオキサジンを使用する事が好ましい。中でも特に、1, 2, 3-トリメチルスビロ[インドリノ-2, 3'-

トキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルゲニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクタールフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類；エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレートなどのシアノアクリレート類が挙げられる。

光安定剤としては、ニッケル錯塩や、ヒンダードアミン系化合物が挙げられる。

酸化防止剤としては、2, 6-ジ-t-tert-ブチル-p-クレゾール、2または3-tert

-ブチル-4-メトキシフェノール、ステアリル- β -(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)4,4'-チオビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチルデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-(メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス-(3-メチル-6-tert-ブチル

ルエン、キシレン、エチルベンゼンの様な炭化水素、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-プロピル、酢酸イソブチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸イソブチル等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキシルケトン等のケトン類、酢酸セロソルブ、ジエチルグリコールジアセテート、エチレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、モノメチルエーテルアセテート等のエーテルエステル類、ジアセトンアルコール、 α -アミルアルコール等の三級アルコール等が挙げられる。

これらの溶剤は0~80%の範囲で添加できるが、添加する量は塗料全体の粘度を考慮して決める必要がある。添加量が多すぎると粘性が低下して膜厚が薄くなりすぎる。

以上の様にして調整したフォトリソミック化合物含有ポリウレタン塗料は、透明基板上に塗布

ルフェニツージートリデシル)ホスファイト等を挙げることができ、これらは単独でも、あるいは2種以上併用しても良く、特に、光安定剤と酸化防止剤の組合せで、前記フォトリソミック性有機化合物の10%~1000%の範囲で添加することが好ましい。

本発明におけるポリウレタン系樹脂組成物には流れ性を改善する為のレベリング剤や消泡剤、増粘剤等を添加することもできる。レベリング剤としてはたとえばフロアルキル基やポリジメチルシロキシ基を有する界面活性剤を用いることができるが、特に、セルロースアセトブチレートが有効である。消泡剤としては一般に用いられるシリコン系のものが好ましく、増粘剤としては、たとえばヒマシ油系のものがチクソトロピーを賦与しうる点で有効である。これらの添加剤は塗料全体に対して0.01~10%の範囲で添加できる。また、溶剤によって希釈して用いることも可能であり、これに使用できる溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ト

され、硬化される。塗布法は、スプレー、浸漬、カーテンコート、ロールコート等種々可能であり、用途に応じて決定すると良い。硬化は、室温~130℃の範囲で行なわれるが、これは基板の耐熱性と塗料の硬化性から決定する。

本発明組成物を塗布される透明基板としてはどのようなものでも適用でき、ガラス、プラスチック等適用範囲は広い。例えばプラスチックの場合、塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、コポリ(テトラフロロエチレン-ヘキサフロロプロピレン)、セルロースアセテート、セルロースアセトブチレート等、あらゆる基板に対して良好に接着する。

また例えば、前記基板が、例えば偏光特性を有していたり、或る角度からのみ透視できる配向板を内蔵していたり、表面が防曇特性を有していたりしているものでも、本発明組成物を添付することは可能である。

また、本発明組成物によってフォトリソミック性を有した被覆を有したフィルム又はシートを製作しておき、これを他の基板、例えば防熱特性を有したものにラミネートすることも可能であり、たとえば片面にポリシロキサン系又はアクリル系のハードコートを施した基板の反対面に本発明組成物を用いてフォトリソミック性被覆を形成しておき、これを防曇性を有したフィルム又はシートに貼りつけることもできる。本発明組成物によって形成されたポリウレタン被覆は熱圧着することが可能であり、特に接着剤を使用する必要はないが、ホットメルトフィルム等を使用しても良い。また、基板同志を貼り合わせて片面にフォトリソミック特性を有し、片面に防曇性を有した積層体とすることもできる。

【作用】

本発明組成物によれば、フォトリソミック性化合物がポリウレタンマトリクスに溶解している層を形成することができるので、高速の発消色性が実現できる。

る。またメチルイソブチルケトンをも MIBK と略記する。

(3) 片面に防曇性被覆を有したポリカーボネート板の作製

下塗りにはグリシジルメタクリレート（５０重量部）と２－ヒドロキシエチルメタクリレート（５０重量部）を共重合させた共重合体に硬化触媒とフローコントロール剤と溶媒としてエチルセロソルブを加えて塗料化したものをプライマーとして用いる。このプライマーを１ｍｍ厚のポリカーボネート板（ＰＣ板）に塗布し１１０～１３０℃で３０分間加熱硬化させる。

上塗りにハヤグリスドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物（１０重量部）にポリオキシエチル化ソルビトール（５０重量部）とグリシジルメタクリレートと２－ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合部（４０重量部）を加えた混合物にポリオキシエチレンアルキルアリアル型界面活性剤（ライオン油脂社製リボノックス ＮＣＮ）と硬化触媒、フローコントロール剤と溶

〔實施例〕

以下、実施例について説明する。

(1) イソシアネート末端ポリウレタンポリマーの調製

第1表に示した様な組合せでポリウレタンポリマーを調製した。フラスコ中にポリオールを所定量注ぎ込み、窒素気流下で加熱し乍ら攪拌して脱水した後、反応触媒として少量のジブチル錫ジラウレートを加えて良く混合し、60℃に保温しつつ、攪拌し乍らジイソシアネートを滴下し、滴下終了後も5時間攪拌を続けて反応を完結させた。

(2) フォトクロミック性ポリウレタン塗料の調製

実施例 1 で調製したイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマー及び、硬化剤、また、他のイソシアネートプレポリマーとポリオールを組み合わせ、第 2 表に示した組成のポリウレタン塗料を調製した。第 2 表中、酢酸セルロースを酢セロと略記し、メチルエチルケトンに M E K と略記す。

媒としてエチルセロソルフを加え塗料化したものを用いる。

下塗りで塗布されているPC板に当該上塗りを塗布し130℃で1時間熱硬化させると優れた防曇性、付着性を有する被覆が形成される。下塗りおよび上塗りの硬化後厚みはそれぞれ2μmおよび10μmである。

(4) フォトクロミックポリウレタン被覆物の作製

基板としてガラス板（G）、厚味0.5mmのポリカーボネート板（PC）、上記項目（3）で作製した防曇被覆を有したポリカーボネート板（AFPC）、セルロースアセタートの表面を苛性ソーダ水溶液で加水分解したもの（三立電気銑製：ディムレス：D）、厚味125 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）、厚味2mmのCR-39板、厚味2mmの塩ビ製シート（PVC）、厚味125 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムにプライマー（TF：信越化学製）処理をしてシリコン系ハードコート

(X-12-2150; 信越化学製)を施したものの(HPET)を準備し、第3表に示す様な組合せでポリウレタン塗料を塗布し、それぞれの条件で硬化させた。ハードコート及び防曇被膜を施した板及びフィルムに関しては、それらの反対面に塗布した。

完成したポリウレタン被覆物はポリウレタン側からの太陽光照射に於いて数秒以内に発色し、太陽光を遮断すると数秒以内に消色した。基材にセルロースアセテートの表面を加水分解したもの、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート及びCR-39を使用したものに関しては、逆面からの太陽光照射に於いても良好に発色した。

(5) ポリウレタン積層物と他基材との貼り合せ

上記(4)で作製したポリウレタン積層物と他基材とを貼り合せた。組合せ及び条件は第4表の通りである。完成したラミネート体は太陽光下で良好な発消色を示した。

第1表: ポリウレタンブレポリマー組成表

ブレポリマー No.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
ジイソシアネート 名 称	ヘキサメチレンジイソシアネート	ヘキサメチレンジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート	イソホロンジイソシアネート	4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート
量	1000	1000	1000	1000	1000	1000
ポリオール 名 称	ポリオキシテトラメチレングリコール	ポリカーボネートジオール	ポリオキシテトラメチレングリコール	ポリエステルジオール	ポリカプロラクトンジオール	ポリオキシテトラメチレングリコール
量	(テラタン850) 1900	(DN-983) 2000	(テラタン850) 1400	(デスモフェン850) 900	(トーン0200) 1000	(テラタン850) 1000

注: テラタン850[®] : E.I. DuPont de Nemours & the Co. 製

DN-983[®] : 日本ポリウレタン製

デスモフェン850[®] : バイエルA. G. 製

トーン0200[®] : Union Carbide Corp. 製

第 2 表 : ポリウレタン塗料組成表 (その1)

塗料No.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-10
プレポリマー No. 量	P-1 320	P-2 250	P-3 180	P-3 240	—
硬化剤 名称 量	トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン 30	トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン 20	トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン 15	トリエタノールアミン エチルジエタノールアミン 25	—
ジイソシアネート プレポリマー 名称 量	—	—	—	—	HDI ビューレット (スミジュール N3200) 62
ポリオール 名称 量	—	—	—	—	ポリエステルポリオール (デスモフェン 670) 134
レベリング剤 名称 量	—	—	—	FC-430 [®] 0.2	FC-430 [®] BP-300 [®] 0.2 2.0
硬化触媒 名称 量	トリエチルアミン 5	トリエチルアミン 5	トリエチルアミン 5	トリエチルアミン 0.2	ジブチル錫ジラウレート 0.02
フォトクロミック 化合物 No. 量	PC-1 10.5	PC-2 8.1	PC-1 5.85	PC-2 7.95	PC-1 5.88
光吸収剤又は安定剤 又は酸化防止剤 名称 量	LS-770 [®] AO-30 [®] 10.5 10.5	LS-770 [®] AO-30 [®] 8.1 8.1	LS-770 [®] AO-30 [®] 5.85 5.85	LS-770 [®] AO-30 [®] 7.95 7.95	LS-770 [®] AO-30 [®] 5.88 5.88
溶剤 名称 量	キシレン/酢セロ/MEK =1/1/1 120	同 左 75	同 左 65	キシレン/酢セロ/ト-ア ミルアルコール=1/1/4 85	キシレン/シアセトンア ルコール=1/1 55
Total	508.5	374.3	282.55	379.05	270.86

第 2 表 : ポリウレタン塗料組成表 (その2)

塗料No.	C-12	C-14	C-16	C-20	C-22
プレポリマー No. 量	—	—	—	—	—
硬化剤 名称 量	—	—	—	—	—
ジイソシアネート プレポリマー 名称 量	HDI ビューレット (スミジュール N3200) 78	IPDI イソシアネレート IPDI-T1890/1000 [®] 140	HDI アダクト コロネート EH [®] 124	HMDI アダクト バーノック DN-950 [®] 164	ブロックイソシアネート デスモジュール LS-2800 [®] 450
ポリオール 名称 量	ポリカプロラクトンジ オール (トーン 0200) 113	ポリエーテルポリオール (チラタン 650) 187	ポリエーテルポリオール (デスモフェン 670) 247	ポリエーテルポリオール (チラタン 650) 154	ポリエステルポリオール (デスモフェン 670) 479
レベリング剤 名称 量	FC-430 [®] BP-300 [®] 0.15 1.5	FC-430 [®] BP-300 [®] 0.3 3.0	FC-430 [®] BP-300 [®] 0.4 4.0	FC-430 [®] BP-300 [®] 0.3 3.0	FC-430 [®] BP-300 [®] 0.9 9.0
硬化触媒 名称 量	オクチル酸亜鉛 0.30	オクチル酸亜鉛 0.3	ジブチル錫ジラウレート 0.04	オクチル酸亜鉛 0.3	ジブチル錫ジラウレート 9.0
フォトクロミック 化合物 No. 量	PC-2 5.73	PC-2 9.0	PC-1 11.13	PC-1 9.54	PC-1 27.87
光吸収剤又は安定剤 又は酸化防止剤 名称 量	LS-770 [®] AO-30 [®] 5.73 5.73	LS-770 [®] AO-30 [®] 9.8 9.8	LS-770 [®] AO-30 [®] 11.13 11.13	LS-770 [®] AO-30 [®] 9.54 9.54	LS-770 [®] AO-30 [®] 27.87 27.87
溶剤 名称 量	キシレン/シアセトン アルコール=1/1 110	MEK/ト-アミルアルコール =1/1 125	MIBK/シアセトンア ルコール=1/1 150	MIBK/MIBK/ト-アミルア ルコール=1/1/1 125	シアセトンアルコール 450
Total	320.14	48.5	558.83	475.22	1481.51

注 : スピログリコール : 三菱ガス化学製
3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ
(5, 5)ウンデカン

アデカクオドール[®] : 旭電化製
N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン

エポメートB-002 : 油化シェルエポキシ製
3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン

スミジュールN-3200[®] : 住友バイエルウレタン製

JPD I-T1890/100[®] : Chemische Werke Huls A.G. 製

コロネートEH[®] : 日本ポリウレタン製

バーノックDN-950[®] : 大日本インキ工業製

デスモジュールLS-2800[®] : 住友バイエルウレタン製

コロネート2507[®] : 日本ポリウレタン製

フォトリソミック化合物No.と物質名

PC-1 : 1, 3, 3-トリメチルスピロ[インドリノ-2, 3'-[3H]-ナフト[2, 1-b]
(1, 4)オキサジン]

PC-2 : 1-(p-メトキシベンジル)-3, 3-ジメチルスピロ[インドリノ-2, 3'-[3H]
-ナフト[2, 1-b](1, 4)オキサジン]

LS-770[®] : サノールLS-770[®], 三共製
ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート

AO-30[®] : MARK AO-30[®], アデカ、アーガス製

FC-430[®] : スリーエム製
フッ化アルキル鎖を有した界面活性剤

BP-300[®] : セリットBP-300[®] : 住友バイエルウレタン製セルロースアセテートブチレート

第 3 表 ポリウレタン被覆物の作製 (その1)

被覆物No.	U-1	U-2	U-4	U-5	U-8	U-11	U-16	U-18	U-20	U-21	U-24	U-28	U-32	U-34
基 板	G	G	G	G	G	AFPC	AFPC	AFPC	AFPC	AFPC	PC	PC	PC	D
塗 料No.	C-1	C-4	C-10	C-16	C-22	C-2	C-10	C-14	C-22	C-22	C-3	C-12	C-22	C-2
塗布法	A	A	S	S	F	A	S	A	A	F	S	A	A	A
熱処理温度 (℃)	130	130	100	100	150	130	100	100	100	130	100	110	130	130
熱処理時間 (min)	10	10	30	30	30	10	30	30	30	80	50	50	60	600
膜厚 (μm)	220	210	55	45	120	210	85	230	195	95	75	205	205	210

第 3 表 ポリウレタン被覆物の作製 (その2)

被覆物No.	U-35	U-38	U-40	U-43	U-44	U-47	U-50	U-51	U-52	U-53	U-57	U-59	U-61	U-62
基 板	D	D	D	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PVC	PVC	PVC	PVC	PET	PET
塗 料No.	C-4	C-10	C-14	C-1	C-3	C-10	C-18	C-20	C-1	C-2	C-10	C-20	C-1	C-2
塗布法	A	S	S	A	F	S	A	A	S	S	A	S	R	R
熱処理温度 (℃)	30	50	50	100	100	80	80	80	70	70	70	70	130	130
熱処理時間 (min)	600	90	90	30	30	60	60	60	70	70	70	70	10	10
膜厚 (μm)	210	65	50	202	197	48	200	215	43	45	220	60	158	150

第 3 表 ポリウレタン被覆物の作製 (その3)

被覆物No.	U-63	U-64	U-67	U-69	U-73	U-76	U-82	U-84	U-88	U-91	U-92	U-95	U-97	U-99
基 板	PET	PET	PET	PET	PET	HPET	HPET	HPET	HPET	CR-3 [®]	CR-3 [®]	CR-3 [®]	CR-3 [®]	CR-3 [®]
塗 料No.	C-3	C-4	C-10	C-12	C-22	C-4	C-10	C-12	C-22	C-1	C-2	C-16	C-20	C-22
塗布法	R	R	R	A	R	R	A	R	R	A	A	S	S	F
熱処理温度 (℃)	130	130	130	130	150	110	110	110	130	110	110	120	120	128
熱処理時間 (min)	10	10	10	10	20	30	30	30	30	30	30	25	25	45
膜厚 (μm)	154	153	150	230	155	155	203	157	143	210	210	80	56	124

注：塗布法については、

A：500μmスリットアプリケーション使用

R：ロールコーター使用

F：フローコート

S：スプレーコート

第 4 表 : ポリウレタン被覆物の貼合わせ

貼合わせ体№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリウレタン被覆物№	U-2	U-2	U-28	U-2	U-28	U-87	U-79	U-79	U-79
貼合わせ面	ポリウレタン被膜	ガラス	PC面	ガラス	PC面	PET面	ポリウレタン被膜	ポリウレタン被膜	ポリウレタン被膜
他基材	HPET	HPET	D	AFPC	D	D	ガラス	D	D
貼合わせ面	ハードコートのない面	ハードコートのない面	—	防曇コートのない面	—	—	—	—	—
接着剤	なし	ポリビニルブチラール膜	デュミラン膜 [®]	ポリビニルブチラール膜	UV硬化ウレタンアクリレート	デュミラン膜 [®]	なし	なし	デュミラン膜 [®]
貼合わせ法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	UV硬化	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法	熱圧着法

注 : デュミラン[®] : 武田薬品製造

【発明の効果】

以上の通り、本発明によれば、急速な発消色を示すフォトクロミック性を有する被覆用組成物が提供される。

代理人 弁理士 重 野 剛

1980010
CONF 4232

DECLARATION

I, Tadashi YAMAMOTO, a national of Japan, c/o Yamamoto International Patent Office of 520 Sanno Urbanlife, 1-8, Sanno 2-chome, Oota-ku, Tokyo 143-0023, Japan do hereby solemnly and sincerely declare:-

- 1) THAT I am well acquainted with both Japanese Language and English language, and
- 2) THAT the attached document is a full, true and faithful partial translation into English made by me of Japanese Patent Publication No. 63-178193

The undersigned declarant declares further that all statements made herein of his own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under section 1001, of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Singed this day of May 14, 2003.

T. Yamamoto
Tadashi YAMAMOTO

Partial English translation of Japanese Patent Publication

Patent Publication No. 63-178193

Publication date : July 22, 1988

Request for Examination : None

Patent Application No. 62-10188

Application date : January 20, 1987

Inventor(s) : Yuichi Aoki et al

Applicant : Nippon Sheet Glass Co., Ltd.

Title of the invention : COATING COMPOSITION WITH
PHOTOCHROMIC PROPERTIES

Claim(s) :

1. A coating composition with photochromic properties which comprises a composition for formation of a urethane paint matrix and an organic compound with photochromic properties.

2. The coating composition with photochromic properties according to claim 1, wherein said composition for formation of a urethane paint matrix contains the following (a), (b) and (c);

(a) at least one compound selected from adduct, isocyanurate, allophanate, buret and carbodiimide of non-yellowing diisocyanate and/or a block product thereof with malonic acid, acetoacetic acid or methylethyl ketoxime,

(b) at least one compound selected from polyester, polyether, polycaprolactone and polycarbonate, having an average molecular weight of 300 to 3000 and plural hydroxyl groups per molecular, and

(c) a curing catalyst.

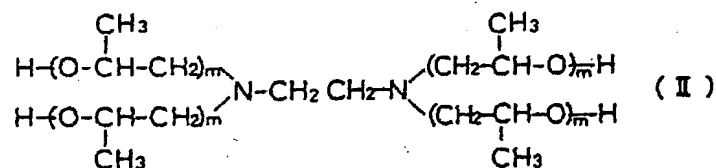
3. The coating composition with photochromic properties according to claim 1, wherein said composition for formation of a urethane paint matrix contains the following (d) and (e);

(d) a polyurethane prepolymer with ends of isocyanate having an average molecular weight of 3000 to 6000 produced by at least one compound selected from non-yellowing diisocyanates and at least one diol selected from polyester, polyether, polycaprolactone and polycarbonate, having a molecular weight of 100 to 1000 or a block product thereof with malonic acid, acetoacetic acid or methylethyl ketoxime

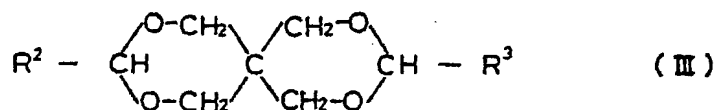
(e) at least one compound selected from the following general formulas (I), (II) and (III)



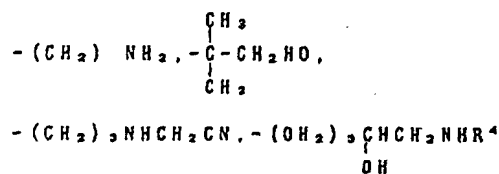
(wherein n is 0 or 1 and R' is a hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms.)



(wherein m is an integer of 1 to 10.)

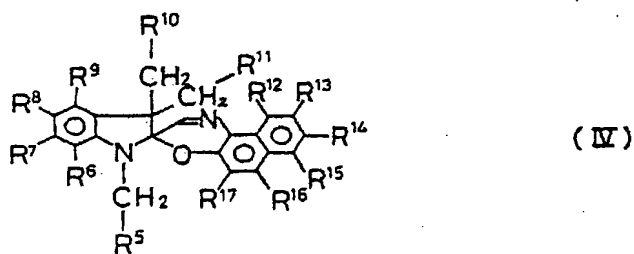


(wherein, R² and R³ are, each same or different, at least one selected from the following.)



(wherein R⁴ is hydrocarbon group.)

4. The coating composition with photochromic properties according to claim 2 or 3, wherein said non-yellowing diisocyanate is at least one compound selected from hexamethylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, lysine diisocyanate, and hydrogenated xylylene diisocyanate.
5. The coating composition with photochromic properties according to claim 2 or 3, wherein said polyester is adipic acid ester.
6. The coating composition with photochromic properties according to claim 2 or 3, wherein said polyether contains oxytetramethylene unit.
7. The coating composition with photochromic properties according to claim 2 or 3, wherein said polycarbonate contains repeating unit of $-O-C_6H_{12}-OCO-$.
8. The coating composition with photochromic properties according to claim 2, wherein said curing catalyst is at least one compound selected from a tertiary amine compound, an organic tin compound and an organic zinc compound.
9. The coating composition with photochromic properties according to anyone of claims 1 to 8, wherein said photochromic organic compound is represented by the following formula (IV);



(wherein R^5 to R^{17} are, each same or different, a group selected from hydrogen, organic atoms, carboxyl group, amino group, nitro group and halogen atom).

10. The coating composition with photochromic properties according to anyone of claims 1 to 9, wherein said coating composition contains at least one agent selected from ultraviolet absorber, light stabilizer and

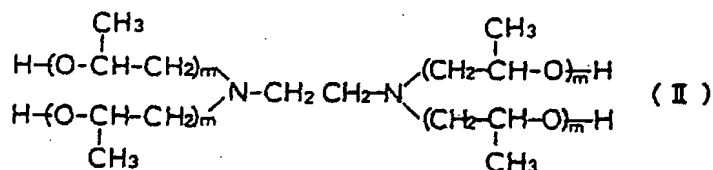
antioxidant .

(Page 4, right lower col., line 14 to page 5, left upper col.)

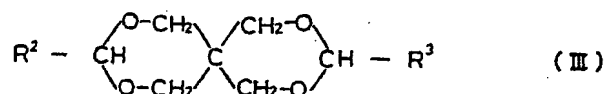
The polyurethane prepolymer with isocyanate group on its ends can be cross-linked also with conventional diamine cross-linking agent. Polyol or polyamine compound represented by the following formula (I), (II) and (III) is most preferable.



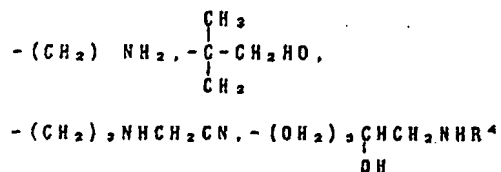
(wherein n is 0 or 1 and R' is a hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms.)



(wherein m is an integer of 1 to 10.)



(wherein, R² and R³ are, each same or different, at least one selected from the following.)



(wherein R⁴ is hydrocarbon group.)

(Page 7, right upper col., to page 8, left upper col.)

【Exmaple】

Examples are described below.

(1) Preparation of polyurethane prepolymer with ends of isocyanate.

Each polyurethane prepolymer was prepared in such combination as shown in Table 1. Polyol was poured into a flask in a prescribed amount and water was removed in a nitrogen gas stream with heating and stirring and then a small amount of dibutyl tin laurate as a reaction catalyst was added thereto and sufficiently mixed. Diisocyanate was dropwise added thereto with stirring while maintaining the temperature at 60°C. After the completion of dropwise addition, stirring was further continued for 5 hours to complete the reaction.

(2) Preparation of photochromic polyurethane paint.

Each polyurethane paint containing components shown in Table 2 in the combination of each polyurethane prepolymer with ends of isocyanate prepared in Example 1, a curing agent and in the combination of other isocyanate prepolymer and polyol was prepared. In Table 2, cellulose acetate was abbreviated as "cellace" and methylethylketone was abbreviated as MEK and methylisobutylketone was abbreviated as MIBK.

(3) Preparation of polycarbonate sheet with anti-foggy coating on its one side.

A paint for under coating added a copolymer copolymerized glycidylmethacrylate (50 parts by weight) and 2-hydroxyethylmethacrylate (50 parts by weight), a curing agent, a flow controlling agent and ethylcellosolve as a solvent was prepared and used as a primer. The primer was coated on a polycarbonate sheet (PC sheet) of thickness 1 mm and heat cured for 30 minutes at 110°C to 130°C.

A paint for top coating added a mixture polyoxylethylated sorbitol (50 parts by weight) and a copolymer (40 parts by weight) of glycidylmethacrylate and 2-hydroxyethylmethacrylate added to a hydrolyzate of r-glycidoxypropylmethoxysilane (10 parts by weight),

polyoxyethylenealkylaryl type surfactant (LIPO NOX NCN produced by Lion Yushi, k.k., in Japan), a curing agent, a flow controlling agent and ethylcellosolve as a solvent was prepared and used.

The paint for top coating was coated on the under coated PC sheet and heat cured at 130°C for 1 hour, whereby coating with excellent foggy resistance and adhesion was formed. The thickness of under coating and top coating after curing was 2 μ m and 10 μ m, respectively.

(4) Preparation of photochromic polyurethane coated product.

A glass sheet (G), a polycarbonate sheet (PC) of thickness 0.5 mm, a polycarbonate sheet with anti-foggy coating (AFPC) prepared in the above paragraph (3), a product hydrolyzated cellulose acetate surface with caustic soda aqueous solution (DIMLES:D, produced by Sanritsu Denki k.k., in Japan), a polyethyleneterephthalate film (PET) of thickness 125 μ m, a CR-39 sheet of thickness 2 mm, a polyvinyl chloride sheet(PVC) of thickness 2 mm and a silicone hard coated polyethyleneterephthalate film(HPET) of thickness 125 μ m(X-12-2150, produced by Shinetsu Kagaku k.k., in Japan) treated with a primer (TF, produced by Shinetsu Kagaku k.k., in Japan) were used as a substrate and polyurethane paint in the combination shown in Table 3 was coated thereon and cured under each condition. Regarding hard coated and anti-foggy coated sheet and film, its opposed side was coated.

The finished polyurethane coated product developed its color within several seconds in sun light irradiation from the polyurethane side and, when a sun light was shut, its color disappeared with several seconds. Regarding a hydrolyzate product of cellulose acetate surface, polyethyleneterephthalate, polymethylmethacrylate, and CR-39 used as a substrate, good color development occurred also in sun light irradiation from the reverse side.

(5) Adhesiveness of polyurethane laminate to other substrate.

Each polyurethane laminate prepared in the above paragraph (4) was

adhered to other substrate. Its combination and condition are shown in Table 4. The finished laminate exhibited good color development and color disappearance in sun light.

Table 1 Polyurethane prepolymer component table

Prepolymer No.	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
Diisocyanate						
name	Hexamethy- lene diisocyanate	Hexamethy- lene diisocyanate	Isophorone diisocyanate	Isophorone diisocyanate	Isophorone diisocyanate	4,4'-dicyclo- hexylmethane diisocyanate
content	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Polyol						
name	Polyoxy- tetramethy- leneglycol (TERATAN 650)	Polycarbo- nate diol (DN-983)	Polyoxy- tetramethy- leneglycol (TERATAN 650)	Polyester diol (DESMOPHENE 850)	Polycapro- lactone diol (TONE 0200)	Polyoxy- tetramethy- leneglycol (TERATAN 650)
content	1900	2000	1400	900	1000	1000

Note: TERATANE 650 ^(R) : produced by E.I.Dupont de Newours & the Co.

DN-983 ^(R) : produced by Nihon Polyurethane

DESMOPHENE 850 ^(R) : produced by Bayer. A.G.

TONE 0200 ^(R) : produced by Uion Carbide Corp.

Table 2 Polyurethane paint component table

Paint No.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-10
Prepolymer No. content	P-1 320	P-2 250	P-3 180	P-3 240	-
Curing agent name	Triethanol- amine Ethyl- diethanolamine 30	Triethanol- amine Ethyl- diethanolamine 20	Triethanol- amine Ethyl- diethanolamine 15	Triethanol- amine Ethyl- diethanolamine 25	-
Diisocyanate prepolymer name	-	-	-	-	HDI buret (SUMIZURE N3200) 62
content	-	-	-	-	Polyesterpolyol (DESMOHENE 670) 134
Polyol name	-	-	-	-	
content	-	-	-	-	
Levelling agent	-	-	-	-	
name	-	-	-	-	
content	-	-	-	-	
Curing catalyst					
name	Triethylamine	Triethylamine	Triethylamine	Triethylamine	Dibutyltin- dilaurate 0.02
content	5	5	5	0.2	
Photochromic compound					

name content Light abs. Light stab. or antioxyd.	PC-1 10.5	PC-2 8.1	PC-1 5.85	PC-2 7.95	PC-1 5.88
name content Solvent	LS-770 AO-30 10.5 10.5 Xylene/cellace /MEK=1/1/1	LS-770 AO-30 8.1 8.1 Xylene/cellace /MEK=1/1/1	LS-770 AO-30 5.85 5.85 Xylene/cellace /MEK=1/1/1	LS-770 AO-30 7.95 7.95 Xylene/cellace /t-amyl alcohol =1/1/4	LS-770 AO-30 5.88 5.88 Xylene/diacetone alcohol=1/1
content	120	75	65	85	55
Total	506.5	374.3	282.55	379.05	270.86

Note: SUMIZURE N 3200 : produced by Sumitomo Bayer, Urethane

PC-1 : 1,3,3-trimethylspiro[indolino-2,3'-(3H)-naphto(2,1-b)(1,4)oxazine]

PC-2 : 1-(p-methoxybenzil)-3,3-dimethylspiro[indolino-2,3'-(3H)-naphto(2,1-b)(1,4)oxazine]

LS-770: Sanol LS-770, produced by Sankyo

Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny1)-sebacate

AO-30 : Mark AO-30, produced by Adeka Argas

FC-430: produced by Three M

Surfactant with alkyl fluoride chain

BP-300: Cellit BP-300

Cellulose acetate butylate produced by Sumitomo Bayer Urethane